

# 铜钼复合添加 ZnO-TiO<sub>2</sub> 微波介质陶瓷的低温烧结及相转变

刘忠池<sup>1,2</sup>, 周东祥<sup>1</sup>, 龚树萍<sup>1</sup>, 胡云香<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074; 2. 中国地质大学 数理学院, 武汉 430074)

**摘要:** 研究了添加 0.25CuO-0.75MoO<sub>3</sub> (摩尔比, 简记为 CM) 对 ZnO-TiO<sub>2</sub> (简记为 ZT) 陶瓷的低温烧结特性、相转变及微波介电性能的影响. CM 添加的 ZT 陶瓷由传统的固相反应方法制备而得, 烧结温度限定在 900 ~ 1050℃ 范围内. 样品的显微形貌、元素成分、物相构成及微波介电性能分别由 FE-SEM、EDS、XRD 及网络分析仪进行表征或测量. EDS 及 XRD 分析显示, Cu<sup>2+</sup> 和 Mo<sup>6+</sup> 均进入了 ZT 陶瓷的主晶相的晶格, 并导致 ZnTiO<sub>3</sub> 分解温度的降低, 同时, 也降低了在 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 和金红石之间形成固溶体 (Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) 的起始温度. 实验结果表明, CM 的添加可有效地促进 ZT 陶瓷的低温致密化烧结. 添加 4wt% CM 且在 975℃ 烧结 4h 后的 ZT 陶瓷的密度可达理论值的 94%, 其微波介电性能为品质因素  $Qf = 12150\text{GHz}$ , 介电常数  $\epsilon_r = 28.6$ , 谐振频率温度系数  $\tau_f = +17.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

**关键词:** ZnO-TiO<sub>2</sub>; 低温烧结; 相转变; 微波介电性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Sintering and Phase Transition of 0.25CuO-0.75MoO<sub>3</sub> Doped ZnO-TiO<sub>2</sub> Microwave Dielectric Ceramics

LIU Zhong-Chi<sup>1,2</sup>, ZHOU Dong-Xiang<sup>1</sup>, GONG Shu-Ping<sup>1</sup>, HU Yun-Xiang<sup>1</sup>

(1. Department of Electronic Science & Technology, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Maths & Physics, China University of Geosciences, Wuhan 430074 China)

**Abstract:** The effects of 0.25CuO-0.75MoO<sub>3</sub> (in mole ratio, abbreviated to CM) addition on the sintering behavior, phase transition and microwave dielectric properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> (ZT) ceramics were investigated. CM-doped ZT ceramics were prepared by conventional solid-state reaction method and sintered at temperatures ranging from 900℃ to 1050℃. The micrographs, elemental composition, phase structures and microwave dielectric properties of the samples prepared were characterized or measured by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and a network analyzer, respectively. It is demonstrated that both Cu<sup>2+</sup> and Mo<sup>6+</sup> are introduced into the lattice of the main phase which lower the decomposition temperature of ZnTiO<sub>3</sub> and the onset temperature at which Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and rutile could form solid solution (Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>). Meanwhile, it is confirmed that, the doping of CM can effectively enhance the densification of ZT ceramics at relatively low sintering temperatures. The ZT ceramic sample with 4wt% CM addition sintered at 975℃ for 4h reaches a density value of 94% theoretical density, and exhibited microwave dielectric properties as follows: dielectric constant  $\epsilon_r = 28.6$ , quality factor  $Qf = 12150\text{GHz}$  and temperature coefficient of resonant frequency  $\tau_f = +17.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ .

**Key words:** ZnO-TiO<sub>2</sub>; low temperature sintering; phase transitions; microwave dielectric properties

ZnO-TiO<sub>2</sub> (ZT) 陶瓷是一种非常具有潜力应用于低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术的微波介质陶瓷材料, 不添加任何助烧剂可在 1150℃ 左右实现致密化烧结<sup>[1]</sup>. 为了使 ZT 陶瓷能与 Ag、Cu 或至少与 Pd 含量较低的

Ag/Pd 金属内电极共烧, 低软化点玻璃材料<sup>[2-3]</sup> 以及低熔点氧化物常被作为助烧剂来降低 ZT 陶瓷的烧结温度. 然而, 玻璃材料的添加不但会降低陶瓷的介电常数, 而且玻璃粉体本身的制备也增加了工艺的复

杂性. 综观文献[4-11]用作 ZT 陶瓷助烧剂的低熔点氧化物基本上都含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 可是,自由状态的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会与水性溶性的粘结剂反应形成凝胶<sup>[12]</sup>,从而增大了陶瓷浆料的粘度致使其不适合于流延工艺,这已被 Zhang 等<sup>[2]</sup>的实验结果所证实;对于含 Bi 的助烧剂,则由于 Bi 与含 Ag/Pd 的内电极会发生所谓的“铋反应”,Ag 或 Pd 会进入陶瓷基体<sup>[13-14]</sup>,导致器件的性能严重恶化,从而限制了其应用范围. 另外,Chai 等采用液相方法合成单相 ZnTiO<sub>3</sub> 超细粉末以提高其烧结活性,再添加也是由液相方法得到的超细玻璃粉体作助烧剂,成功地将其烧结温度降至 850℃,且微波介电性能优良<sup>[15]</sup>. 但 Reaney 等<sup>[16]</sup>指出,这种液相方法的工艺复杂且成本高,商业化的可能性很小. 综上所述,有必要沿用低成本的固相反应法制备 ZT 陶瓷,并寻找新的助烧剂来改善其烧结性能. 按相图,CuO 和 MoO<sub>3</sub> 可形成低熔点共熔物,0.25CuO-0.75MoO<sub>3</sub> (摩尔比,简记为 CM)的熔点为 705℃左右<sup>[17]</sup>,可望对 ZT 陶瓷进行液相烧结以降低其致密化温度. 本工作以 CM 作助烧剂,采用传统的固相反应法制备了 ZT 低温烧结陶瓷,研究了 CM 的添加对 ZT 陶瓷的烧结特性、相转变及微波介电性能的影响.

1 实验

将化学纯的 TiO<sub>2</sub> (金红石)和 ZnO 按 1:1 摩尔比混合,以去离子水为介质,在尼龙罐中用玛瑙球球磨 4h 后烘干,经过网格尺寸为 0.3mm 的筛网过筛后,800℃ 预烧 4h. 向预烧后的粉料中添加不同重量百分比的 CM 后,再球磨 4h,烘干,5% PVA 造粒,100MPa 下单轴向干压制成 φ16mm 的圆柱体,最后在 900 ~ 1050℃ 温度范围内烧结.

样品的 XRD 图谱由 X 射线衍射仪(X'Pert Pro, PANalytical BV, 荷兰)采集;样品表面喷镀碳层后,其显微形貌及能谱分析(EDS)数据由 FE-SEM 扫描电镜(Sirion 200, FEI Company)获得;用 Archimedes 排水法测量陶瓷块体密度;用网络分析仪(ADVANTEST R3767C, 日本)且根据 Hakki-Coleman 介质柱谐振法测量介电常数  $\epsilon_r$  和品质因素  $Q_f$ , 谐振频率温度系数  $\tau_f$  由公式  $\tau_f = (f_{80} - f_{20}) / (f_{20} \times 60)$  计算得到,其中  $f_{80}$   $f_{20}$  分别为样品在 80、20℃ 时的中心谐振频率.

2 结果与讨论

2.1 系统的相结构

ZT 系统中存在三种锌的钛酸盐复合物<sup>[1]</sup>,即:

ZnTiO<sub>3</sub> (六方)、Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (立方)、Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (立方). 其中, Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 最稳定,但微波介电性能较差( $Q_f \sim 2200\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r \sim 21$ ,  $\tau_f \sim -28 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[1]</sup>; ZnTiO<sub>3</sub> 具有良好的微波介电性能( $Q_f \sim 33000\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r \sim 19$ ,  $\tau_f \sim -55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )<sup>[1]</sup>,但在固相条件下,900℃ 即开始分解成 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 和金红石( $Q_f \sim 30000\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r \sim 100$ ,  $\tau_f \sim +450 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ),至 945℃ 左右完全分解<sup>[4]</sup>;而 Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 只有在前驱体 TiO<sub>2</sub> 为锐钛矿时才会出现. 受前驱体粉末的粒度、形貌等的影响,即使在相同的合成温度下,不同的研究者给出的合成产物中各相含量也会有相当大的差异. 图 1 为没有添加 CM 的 1:1 的 ZnO 和金红石 TiO<sub>2</sub> 的混合粉料在不同温度下烧结 4h 的 XRD 图谱(文中金红石 TiO<sub>2</sub>、ZnO、ZnTiO<sub>3</sub> 及 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 的 JCPDS 粉末衍射卡号分别为 86-0147、80-0075、85-0547 及 86-0155),可看出,在 800℃ 及其以上温度烧结 4h 后, ZnO 已完全消失,说明化合反应已完成. 考虑到较低温度下得到的粉料的粒度应该比更高温度下的要小,相对来说具有更大的烧结动力,所以确定预烧温度为 800℃.

2.2 烧结性能及相转变

图 2 给出了各样品的密度值. 可看出,在相同的温度下,添加 CM 的样品密度明显高于纯 ZT 样品的密度,说明 CM 能有效地改善 ZT 陶瓷的烧结性能. 这是由于 CM 熔点较低,在烧结过程中形成液相进而对 ZT 陶瓷进行液相烧结的结果. 1wt%、3wt% 样品的密度随温度的升高一直增加;4wt% 样品的密度在 975℃ 左右达到饱和值,为理论值的 94%,随着温度的升高,密度并无明显变化;而 5wt% 样品的密度在 975℃ 左右达到饱和值后,随着温度的升高,密度反而下降.

图 3 是不同 CM 添加量且在 975℃ 烧结 4h 后的 ZT 陶瓷,以及 1250℃ 烧结 4h 后的纯 ZT 陶瓷(此样品的密度为理论值的 96%)的 SEM 形貌. 可以看出,

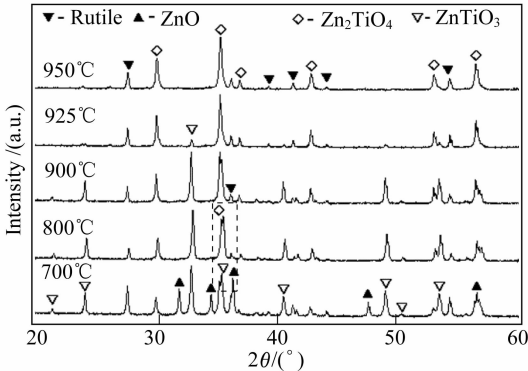


图 1  $n(\text{ZnO}):n(\text{金红石型 TiO}_2) = 1:1$  混合粉料在不同温度下烧结 4h 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the nominal ZnTiO<sub>3</sub> powders calcined at different temperatures for 4h

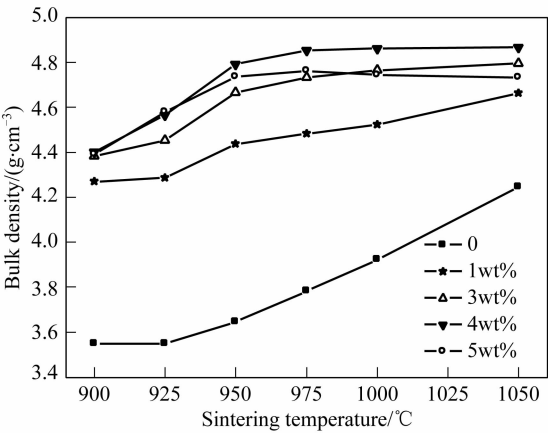


图 2 各样品在不同温度下烧结 4h 后的密度  
Fig. 2 The bulk densities of ZT ceramics samples doped with CM additions sintered at various temperatures for 4h

在 975℃ 的烧结温度下, 没有添加 CM 的样品的晶粒较小, 随着 CM 添加量的增加, 晶粒逐渐变大, 表明 CM 可有效地促进晶粒的生长进而促进陶瓷的致密化. 另外, 与 4wt% 添加量的样品 (图 3(d)) 相比, 5wt% 添加量的样品的晶粒不再有明显长大, 瓷体反而变得较为疏松 (图 3(e)), 这种疏松是由于过高的 CM 添加量导致更激烈的相分解反应所致<sup>[11]</sup>, 样品密度因而会降低, 这与图 2 的结果是一致的. 从图 3 中还可看出, 与纯 ZT 样品 (图 3(f)) 相比, 添加 CM 样品的晶粒呈不规则形状, 这是因为, (1) 液相对颗粒的取向浸润; (2) 烧结过程中形成的不规则闭气孔的钉扎效应; (3)  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  的半径分别为 0.073、0.075、0.060、0.061 nm<sup>[18]</sup>,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  半

径相近,  $\text{Cu}^{2+}$  取代  $\text{Zn}^{2+}$  的可能性很大; 而  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的半径相近,  $\text{Mo}^{6+}$  取代  $\text{Ti}^{4+}$  的可能很大 (这可由下面给出的 XRD 图中无杂相的事实以及 EDS 分析的结果加以验证), 这种取代可能会导致形成不规则的单体, 继而生长成形状不规则的晶粒.

图 4 是不同 CM 添加量且在 900℃ 下烧结的陶瓷的 XRD 图谱, 可以看出, 所有的样品中都没有杂相, 表明  $\text{CuO}$  和  $\text{MoO}_3$  可能与主晶相形成了固溶体, 或者说  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$  可能进入了主晶格. 图 5 给出了对图 3(d) 中标记 “+” 号的晶粒进行 EDS 分析的结果 (其中, C 是由样品表面镀的碳层引入的), 图谱中出现了 Mo 和 Cu 的峰, 表明确实有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$  进入了主晶格. 由图 4 还可看出, 在没有添加 CM 的样品中,  $\text{ZnTiO}_3$  为主晶相, 但在添加 CM 的样品中, 随添加量的增加,  $\text{ZnTiO}_3$  的含量逐渐减少, 在 4wt%、5wt% 样品中已完全消失, 表明 CM 的添加降低了  $\text{ZnTiO}_3$  的分解温度, 这是因为  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$  进入六方相  $\text{ZnTiO}_3$  的晶格后, 导致基体结构的稳定性下降, 从而加速了六方相的分解. 在 1100℃ 以下 Zn 和 Ti 极少挥发<sup>[19]</sup>, 因而化学计量比  $\text{Zn}/\text{Ti} = 1$  几乎不变, 当  $\text{ZnTiO}_3$  完全分解成  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  和金红石以后, 样品中只有  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  和金红石二相, 那么, 在 975、1000 和 1050℃ 烧结的样品中, 这二相的相对含量应该不变. 可是, 添加 4wt% CM 且在不同温度下烧结的陶瓷的 XRD 图 (图 6) 显示, 在 975、1000 和 1050℃ 烧结的样品中, 随温度的升高, 金红石相的相对含量略有下降, 这可从金红石相最强峰的峰高变化而简单地

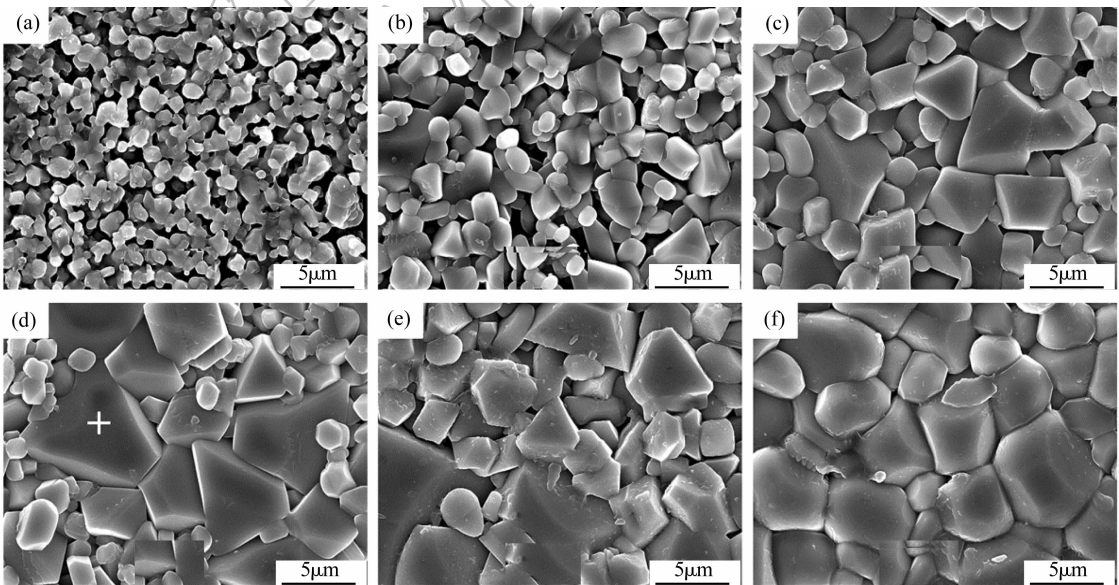


图 3 ZT 陶瓷的 SEM 形貌. (b)、(c)、(d)、(e) 分别为添加 1wt%、3wt%、4wt%、5wt% CM 且在 975℃ 烧结 4h; (a) (f) 为未添加 CM 在 975℃ 和 1250℃ 烧结 4h  
Fig. 3 SEM images of un-doped ZT ceramics sintered at (a) 975℃, (f) 1250℃ for 4h, and ZT ceramics sintered at 975℃ for 4h with (b) 1wt%, (c) 3wt%, (d) 4wt% and (e) 5wt% CM additions

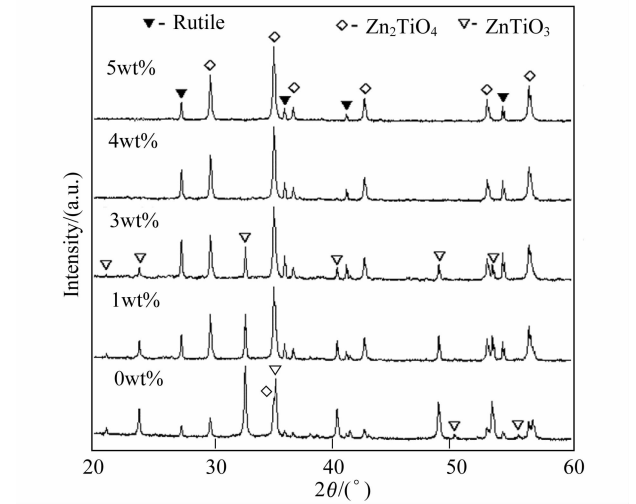


图 4 在 900℃ 烧结 4h 的不同 CM 添加量 ZT 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples with different amounts of CM additions sintered at 900℃ for 4h

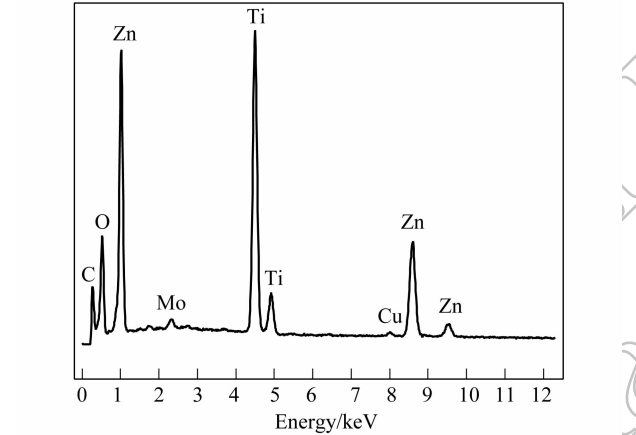


图 5 图 3(d)中标记“+”号的晶粒的 EDS 能谱图

Fig. 5 EDS pattern of the grain marked by “+” in Fig. 3(d)

加以判断(用物相含量的绝标法计算也得到这一结果). 上述矛盾可作如下解释:Kim 等<sup>[20]</sup>指出,在烧结温度高于 945℃ 时,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  可固溶金红石并形成  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ , 而且随着温度的升高, 固溶度增加, 最高可固溶 33% 的金红石, 之所以在这些样品中没有出现  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ , 是因为, 一方面,  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  含量少, 另一方面,  $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$  和  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  的 XRD 图谱极其相似(参见 JCPDS 粉末衍射卡 73-0579 及 86-0155), 二者的衍射峰会发生交叠, 不易分辨. 需要指出的是, 图 4 中, 对比 4wt% 样品, 5wt% 样品中金红石的相对含量明显下降, 这很可能也是  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  固溶金红石的结果, 而且, CM 添加量越高, 固溶度越大, 也就是说, 在纯 ZT 陶瓷中本应在高于 945℃ 时发生的固溶现象, 由于 CM 的掺入, 在 900℃ 即可发生.

2.3 微波介电性能

图7给出了各样品的介电常数,可以看出,介电

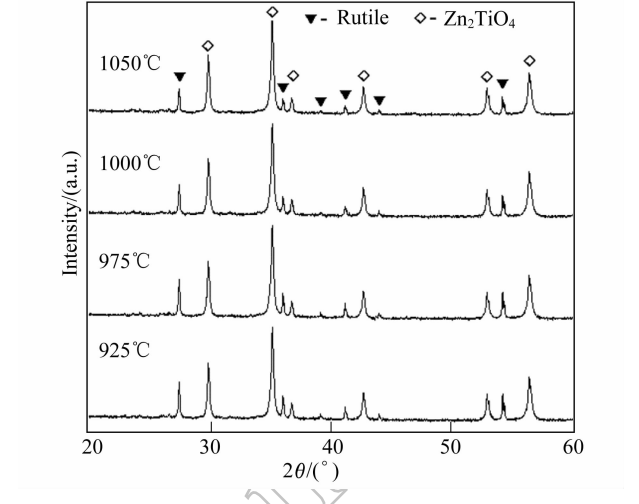


图 6 在不同温度下烧结 4h 的添加 4wt% CM ZT 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the samples with 4wt% CM addition sintered at various temperatures for 4h

常数和密度有相似的变化趋势, 这是因为:密度越大则气孔越少(空气的  $\epsilon_r = 1$ ), 另外, 如上所述, 除添加量较低且在 900℃ 烧结的几个样品以外, 其它的样品均只含  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  和金红石, 尽管这二相的相对含量略有变化, 但相对于气孔来说, 对  $\epsilon_r$  的影响要小, 则由混合物法则<sup>[5]</sup>, 介电常数和密度应该具有相似的变化趋势. 添加 4wt% CM 且在 975℃ 烧结的样品的介电常数为 28.6.

图 8 给出了各样品的品质因素  $Qf$ . 总体上, 随烧结温度的升高, 瓷体密度增加, 介电损耗降低,  $Qf$  值增加. 与单相  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  相比, 瓷体的  $Qf$  值明显增加, 这主要因为瓷体中含有相当量的金红石 ( $Qf = 30000\text{GHz}$ ); 而与单相的  $\text{ZnTiO}_3$  ( $Qf = 33000\text{GHz}$ ) 相比, 瓷体的  $Qf$  值明显降低. 对 3wt%、4wt%、5wt% 样品, 达到饱和和烧结温度后,  $Qf$  值开始下降, 这与样品中  $Qf$  值较高的金红石相的含量下降有关(如上文所

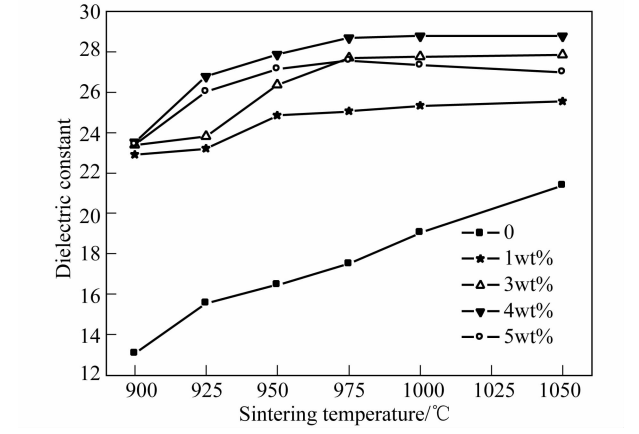


图 7 介电常数与温度的关系曲线

Fig. 7  $\epsilon_r$  values as functions of sintering temperatures

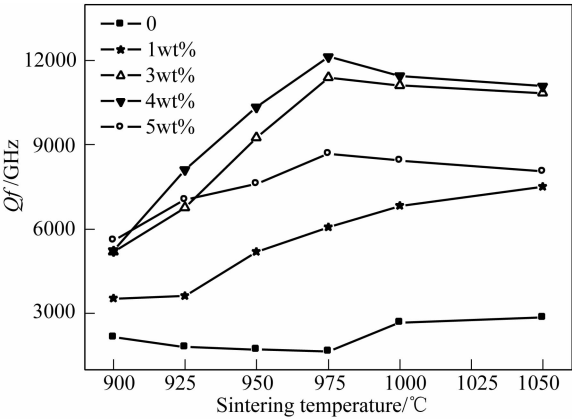


图 8  $Q_f$  值与温度的关系曲线

Fig. 8  $Q_f$  values as functions of sintering temperatures

述), 特别是 5wt% 样品的  $Q_f$  值明显要低于 3wt%、4wt% 样品, 这是由于其瓷体更疏松, 损耗更大. 4wt% 添加量且在 975℃ 烧结的样品的  $Q_f$  值为 12150GHz.

图 9 给出了不同添加量且在 975℃ 烧结的样品的谐振频率温度系数  $\tau_f$ , 随着 CM 添加量的增加,  $\tau_f$  值从  $+58.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  减小到  $-7.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 其中, 4wt% 样品的  $\tau_f = +17.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . 对单相介质材料,  $\tau_f$  值取决于材料的线膨胀系数  $\alpha_L$  及介电常数温度系数  $\tau_{\epsilon}$ , 而  $\tau_{\epsilon}$  主要取决于离子极化率  $\chi$ , 对于电子陶瓷材料,  $\alpha_L$  相差不大, 则介质材料的  $\tau_f$  主要受  $\chi$  的影响<sup>[21]</sup>. 一方面, CM 添加量越高, 进入  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  晶格中的  $\text{Mo}^{6+}$  越多, 则  $\chi$  越高(因为  $\text{Mo}^{6+}$  的荷电量高于  $\text{Ti}^{4+}$ ), 进而  $\tau_f$  越大; 另一方面, 随着 CM 添加量的增加, 瓷体中金红石 ( $\tau_f = +450 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) 含量降低, 进而  $\tau_f$  变小. 瓷体的  $\tau_f$  值由上述两个相反的因素共同决定.

3 结论

CM 能有效地促进 ZT 陶瓷的低温烧结, 添加

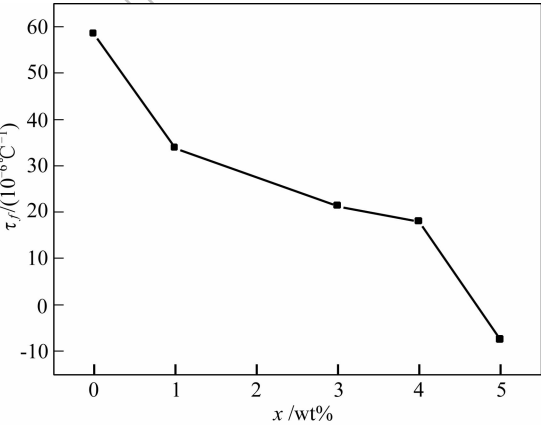


图 9 在 975℃ 烧结 4h 的不同 CM 添加量 ZT 陶瓷的谐振频率温度系数

Fig. 9  $\tau_f$  of the samples with different amounts of CM addition sintered at 975℃ for 4h

4wt% 的 CM 可将 ZT 陶瓷的烧结温度降至 975℃, 瓷体密度可达理论值的 94%; CM 的添加导致  $\text{ZnTiO}_3$  分解温度的下降, 这是瓷体  $Q_f$  值下降的主要原因; CM 的添加降低了金红石在  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  中固溶的起始温度, 掺杂量越高, 固溶度越大; 添加 4wt% CM 且在 975℃ 烧结 4h 后的 ZT 陶瓷的微波介电性能为  $Q_f = 12150\text{GHz}$ ,  $\epsilon_r = 28.6$ ,  $\tau_f = +17.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 有一定的实用价值.

参考文献:

[1] Alexander G, Hyo T K, Yoonho K. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**(2): S1167-S1169.

[2] Zhang Q L, Yang H, Zou J L, et al. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(8/9): 880-884.

[3] Chaouchi A, d'Astorg S, Marinel S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **103**(1): 106-111.

[4] Kim H T, Kim S H, Sahn N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(11): 3043-3048.

[5] Chen H C, Weng M H, Horng J H, et al. *J. Electron. Mater.*, 2005, **34**(1): 119-124.

[6] Li B, Yue Z X, Li L T, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2002, **13**(7): 415-418.

[7] Yue Z X, Yan J, Zhao F, et al. *J. Electroceram.*, DOI 10.1007/s10832-007-9096-4.

[8] Liu X C, Gao F, Zhao L L, et al. *J. Alloys Compd.*, 2007, **436**(1/2): 285-289.

[9] Liu X C, Gao F, Zhao L L, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, **18**(8): 863-868.

[10] Liu X C, Gao F, Zhao L L, et al. *J. Electroceram.*, 2007, **18**(1/2): 103-109.

[11] 刘向春, 高峰, 田长生. *无机化学学报*, 2006, **22**(11): 1982-1988.

[12] Hood C, Clifford J F, Beales T P, et al. *U S Patent*, 1993. 11. 16.

[13] Wang Sea-Fue, Huebner Wayne. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**(9): 2339-2352.

[14] Cho S Y, Youn H J, Kim D W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(11): 3038-3040.

[15] Chai Y L, Chang Y S, Hsiao Y J, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(2): 257-263.

[16] Reaney I M, Iddles D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(7): 2063-2072.

[17] Nassau K, Shiever J W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52**(1): 36-40.

[18] 李标荣, 莫以豪, 王筱珍. *无机介电材料*. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 7-8.

[19] Dulin F H, Rase D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43**(3): 125-131.

[20] Kim H T, Kim Y, Matjaz V, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(5): 1081-1086.

[21] 李月明, 宋婷婷, 尤源, 等(LI Yue-Ming, et al). *无机材料学报* (*Journal of Inorganic Materials*), 2008, **23**(6): 1293-1297.